

KR1990/006828 – ABSTRACT (KR APP NO. KR19880004097)

A compsn., for application to the skin in the form of cream to safegnard against agricultural chemicals, comprises 10-90 wt.% of oil soluble ingradient (I) 0.5-10 wt.% of oil soluble polymer (II) and 1- 10 wt.% of water solubel polymer (III). (I) is pref. liquid paraffin, vaselline, methylpolysiloxane, etc. (II) is pref. alkylate polyvinylpirrolidone, polyethylene wax, polybutene, etc. (III) is pref. copolymer of vinylacetate/crotonic acid, vinylpirrolidone/ vinylacetate, etc. The compsn. is used as a barrier cream and to protect exposed areas of the body against the effect of agricultural chemicals.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
A61K 7/40

(45) 공고일자 1990년09월22일
(11) 공고번호 90-006828

(21) 출원번호	특1988-0004097	(65) 공개번호	특1989-0015725
(22) 출원일자	1988년04월11일	(43) 공개일자	1989년11월25일
(71) 출원인	주식회사 럭키 허신구 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지		

(72) 발명자 남상인
충청북도 청주시 북대동 833-1 청송아파트 1동 201호
조완구
충청북도 청주시 봉명동 럭키사택 B-412
강세훈
충청북도 청주시 봉명동 럭키사택 B-304
(74) 대리인 김윤배

심사관 : 이병현 (특허공보 제2031호)

(54) 농약오염방지용 피부보호크림 조성물

요약

내용 없음.

본세서

[발명의 명칭]

농약오염방지용 피부보호크림 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 농약오염방지용 피부보호크림 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 크림에 폐쇄성과 내수성이 강한 유용성 고분자와 수용성 고분자를 함유시켜줌으로써 농약이 피부에 침투되는 것을 방지해주는데 유용한 농약오염방지용 피부보호크림 조성물에 관한 것이다.

농약이 인체에 유독하다는 것은 이미 주지된 사실로서, 종전에는, 농약 살포시 손에 고무장갑을 사용하거나 머리카락 등에는 비닐 등을 덮어 씌움으로써 농약이 피부에 접촉되는 것을 방지하려 하였으나, 특히 여름철의 무더운 날씨에는 이러한 고무장갑이나 비닐 등을 착용하게 되면 공기가 통하지 않을 뿐 아니라 매우 불편하며 그 착용도 번거롭다는 문제점이 있으며, 더우기 농약에 대한 인식부족으로 인해 고무장갑이나 방제복등의 착용을 불편하게 여기고 기피하는 경우가 많기 때문에 농약 오염으로 인한 피부부작용이 발생하는등 그 피해가 심각하였다. 따라서, 보다 간편하고 편리한 방법으로서, 얼굴과 손에 충분히 도포한 후 농약을 살포하면 농약이 피부에 오염되어 해롭게 되는 현상(농약중독현상)을 거의 완전하게 방지해 줄 수 있는기능을 갖도록 된 피부보호 크림의 개발이 절실히 요청되고 있었다.

이에 본 발명자들은 폐쇄성과 내수성이 우수한 크림을 농약 살포직전에 피부에 도포시켜 피부보호막을 형성시켜주게 되면 농약으로부터의 오염을 방지해 줄 수 있다는 점에 착안하게 되었다. 그러나 종래의 일반화장품용 크림은 피부보습, 피부유연, 피부미화 및 피부세정효과등을 위해 제조된 것이기 때문에 그런 효과와 사용성 및 보습성을 단속시켜주기 의해서 피부에서의 유성폐쇄막과 수성보호막의 적절한 균형을 유지시켜 주는 피부보습효과에만 주력할 뿐, 그 폐쇄성과 내수성이 농약오염을 방지할 수 있는 정도로 충분하지는 못하였다.

따라서, 본 발명자들은 폐쇄성 및 내수성이 우수한 농약오염방지용 피부보호크림을 개발하고자 예의 연구한 결과, 유성성분에 폐쇄성과 내수성이 강한 유용성 고분자와 유용성 성분을 사용하여서 유성성 폐쇄막을 형성시켜주고 수성성분에 수용성 고분자를 사용하여 수용성 폐쇄막을 형성시켜 줌으로써, 상기 유용성 고분자, 유용성 성분 및 수용성 고분자로된 크림을 노출된 피부에 도포시켜 주게 되면 상기 유용성 폐쇄막 및 수용성 폐쇄막으로 인해 농약 등의 이물질이 피부에 직접 접촉되지 않게 되어서 농약의 피부침투를 완전하게 방지해 줄 수 있다는 것을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

한편, 종래의 화장품에서도 폐쇄성 및 내수성을 향상시켜 줄 목적으로 유용성 고분자 또는 수용성 고분자를 사용한 예는 있었지만 제품의 기능과 용도에 따라 그 조성물과 내수성 및 폐쇄성의 요구정도가 달라지게되는 바, 예를 들어 사용성, 안정성 또는 부착성의 증진을 목적으로 상기 유용성 고분자 또는 수용성 고분자를 사용할 경우 약간의 폐쇄성과 내수성만이 향상되었을뿐 농약오염을 방지할

수 있는 정도로 강력한 효과가 있지는 못하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 농약이 피부로 침투하는 것을 거의 완전히 방지할 수 있는 정도로 폐쇄성과 내수성이 강한 유용성고분자와 수용성고분자가 함유된 농약오염방지용 피부보호크림 조성물을 제공하는데 있다.

이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 10~90중량부의 유용성 성분과, 0.5~10중량부의 유용성 고분자 및 0.1~10중량부의 수용성 고분자로 구성된 것임을 특징으로 하는 농약오염방지용 피부보호크림 조성물이다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다. 본 발명은 유용성 성분과, 유용성 고분자 및 수용성 고분자를 적절히 선택하고 조합해줌으로써 농약오염 방지 효과가 우수한 피부보호크림을 얻을 수 있도록 하였는 바, 그 구성에 관한 기본 원리를 요약해보면, (1) 유성성분에 폐쇄성 및 내수성이 강한 유용성 고분자를 사용하고, (2) 유성성분에 폐쇄성 및 내수성이 강한 유동파라핀, 바셀린 및 실리콘 유도체 등의 유용성 성분을 조합하여 사용하며, (3) 수용성성분에 폐쇄성 및 내수성이 강한 수용성 고분자를 사용하고, (4) 제제상에 폐쇄성 및 내수성이 강한 W/O형 유화크림 제제를 사용하는 것이다.

이때, 상기 유용성 고분자는 피부에 도포되어진 후 수분 및 공기의 접촉이나 수분의 증발을 방지하는 폐쇄성 및 내수성막을 형성하여 수분 및 유해한 수용성 물질이 침투하는 것을 막고, 상기 수용성 고분자는 적정조건에서는 물에 용해 또는 분산되나 피부에 도포되어진 후에는 물에 난용성인 얇은 막을 형성하여 유용성 물질들의 침투를 방지함으로써 폐쇄성을 증진시키는데 기여한다.

또한, 상기 W/O형 유화제제라 함은 유상중에 물입자가 분산되어 있는 상태로 된 제제를 말하며 보통 O/W형(수상중에 유상입자가 분산된 상태)유화제제보다 폐쇄성과 내수성이 강하다는 것은 공지된 사실로서 건조 상태에서도 피부에 얇은 보호막을 형성시켜서 유성폐쇄막을 보조하여줌으로써 폐쇄성과 내수성을 더욱 향상시켜 주게 된다.

본 발명에서는, 유용성 고분자로서 탄소원자수가 18~20개인 알킬레이트 폴리비닐피롤리돈, 사이크로메치콘/디메치콘올, 폴리에틸렌옥스 및 폴리부텐 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용하며, 유용성 성분으로는 유동파라핀, 바셀린, 세레신 및 파라핀 등의 탄화수소류, 메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산, 및 사이크로메치콘/디메치콘코폴리머 등의 실리콘 유도체, 밀랍, 라놀린 유도체 및 탄소 원자수가 12~18개인 고급지방산중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용하고, 수용성 고분자로는 비닐아세테이트/크로토닉산 코폴리머, 비닐피롤리돈/비닐아세테이트 코폴리머, 아크릴릭/아크릴레이트 코폴리머, 폴리비닐피롤리돈과 그의 유도체, 폴리비닐알코올 및 카르복시메틸셀룰로오즈 나트륨 중에서 선택된 1종 또는 2종이상의 혼합물을 사용한다.

그리고 본 발명의 농약오염방지용 피부보호크림 조성물은 10~50중량부의 상기 유동파라핀에 0.5~10중량부의 상기 유용성 고분자를 완전히 분산시킨 후, 내수성과 폐쇄성이 강한 물질인 바셀린, 실리콘유도체, 밀랍, 고급지방산(C_{12} - C_{20}) 등을 첨가시켜서 75~80℃의 온도에서 가열용해시켜 유성성분(A)를 제조하고, 한편으로는 0~60중량부의 이온교환수에 0.1~10중량부의 상기 수용성 고분자를 분산시키고, 프로필렌이나 글리세린 등의 보습제와 방부제 및 기타 첨가제를 적당량 첨가한 후 75~80℃의 온도에서 가열시켜 수성성분(B)를 제조하고, 이어서 상기 수성성분(B)를 상기 유성성분(A)에 서서히 첨가하면서 균일하게 섞어준 다음 상온으로 냉각시켜서 제조할 수 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같다.

[실시예 1~3]

다음 표 1의 구성에 따라, 유동파라핀, 바셀린, 사이크로메치콘/디메치콘 코폴리머, 밀랍 또는 파라핀 및 메틸폴리실록산의 혼합물에 비닐피롤리돈/에이코센 코폴리머, 사이크로메치콘/디메치콘올 및 폴리에틸렌옥스를 분산시키고, 여기에 친유성 계면활성제인 세스퀴올레인산 소르비탄과 자외선 차단제인 파바유도체(옥틸디메틸파바등)를 첨가하여 75~80℃까지 가열용해시켜 유성성분(A)를 제조하는 한편, 정제수에 비닐아세테이트/크로토닉산 코폴리머, 비닐피롤리돈/비닐아세테이트 코폴리머, 폴리비닐피롤리돈 및 아크릴릭/아크릴레이트 코폴리머를 완전히 분산시킨 후 프로필렌글리콜 및 방부제 등을 넣어 80℃의 온도까지 가열하여서 수성성분(B)를 제조한 다음, 이 수성성분(B)를 상기 유성성분(A)에 서서히 투입해주면서 강하게 교반시켜서 균일하게 섞은 후, 40℃의 온도까지 냉각하고 여기에 향 및 색소를 넣어 잘 교반시킨 다음, 30℃의 온도까지 냉각하여 W/O형의 농약오염방지용 피부보호크림(크림 1~3)을 제조하였다.

[표 1]

성 분	원 료	조 성 비 (중 량 부)		
		실시예 1	실시예 2	실시예 3
유성성분 (A)	유동파라핀	30.0	20.0	20.0
	바 셀 린	20.0	15.0	15.0
	딜람 또는 파라핀	5.0	—	5.0
	사이크로메치콘/디메치콘 코폴리머	—	10.0	10.0
	메틸폴리실록산	1.0	—	3.0
	비닐피롤리돈/에이코센 코폴리머	5.0	—	2.0
	사이크로메치콘/디메치콘올	—	8.0	—
	폴리에틸렌왁스	—	—	5.0
	세스퀴올레인산소르비탄	3.0	3.0	3.0
	옥틸디메틸파바	0.4	0.4	—
수성성분 (B)	정제수	30.0	30.0	30.0
	프로필렌글리콜	4.0	4.0	4.0
	비닐아세테이트/크로토닉산 코폴리머	2.0	—	—
	비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 코폴리머	—	2.0	—
	폴리비닐피롤리돈	—	—	4.0
	아크릴릭/아크릴레이트 코폴리머	—	—	0.5
	방부제	0.4	0.4	0.4
	향 및 색소	0.3	0.3	0.3

[실시예 4]

다음 표 2의 조성에 따라, 사이크로메치콘/디메치콘올에 사이크로메치콘과 사이크로메치콘/디메치콘 코폴리머를 잘 분산 용해시킨 후, 유동파라핀, 마이크로 크리스탈린 납, 바셀린, 라놀린 및 폴리부텐 또는 그유도체를 첨가하여 80℃까지 가열용해시킨 다음, 실온까지 냉각시켜서 농약오염방지용 피부보호크림(크림4)을 제조하였다.

[표 2]

성 분	원 료	조성비(중량부)
		실시예 4
유성성분	유동파라핀	15.0
	바 셀 린	30.0
	마이크로크리스탈린 납	4.0
	사이크로메치콘	28.0
	사이크로메치콘/디메치콘 코폴리머	10
	라놀린	3.0
	방부제 및 향료	0.8
유 용 성	사이크로메치콘/디메치콘올	8.0
고 분 자	폴리부텐 또는 그 유도체	2.0

[비교예 1~2]

다음 표 3의 구성에 따라, 유동파라핀, 메틸폴리실록산, 바셀린, 라놀린 또는 그 유도체, 밀랍 및 미리스틴산 이소프로필의 혼합물을 80℃의 온도까지 가열 용해시킨 후, 벤토나이트 및 스테아린산 아연을 분산시키고 친유성 계면활성제인 세스퀴올레인산 소르비탄을 용해시켜 유성성분(A)를 제조하고, 정제수에 프로필렌 글리콜, 글리세린 및 방부제를 첨가하고 80℃의 온도까지 가열용해시켜서 수성성분(B)를 제조한 다음, 실시예 1~3과 동일한 방법으로 실시하여 일반 W/O형 크림(비교크림 1, 2)을 제조하였다.

[표 3a]

성분	원료	조성비(중량부)	
		비교예 1	비교예 2
유성성분 (A)	유동파라핀	20.0	30.0
	메틸폴리실록산	1.0	—
	라놀린 또는 그 유도체	5.0	5.0
	미리스틴산 이소프로필	5.0	5.0
	밀랍	4.0	4.0
	바셀린	5.0	5.0
	벤토나이트	0.3	—
	스테아린산 아연 (알루미늄)	—	0.3
	세스퀴올레인산소르비탄	3.0	3.0
수성성분	정제수	30.0	30.0
	프로필렌글리콜	5.0	—
	글리세린	—	4.0

[표 3b]

(B)	방부제	0.4	0.4
	향 및 색소	0.3	0.3
	첨가제(피부미용제)	0.2	0.2

[비교예 3]

다음 표 4의 구성에 따라, 유동파라핀, 세틸알코올, 친유형 모노스테아린산 글리세린, 스테아린산, 팔미틴산 이소프로필렌, 바셀린, 모노스테아린산 폴리옥시에틸렌 소르비탄(20E.O) 및 모노스테아린산 소르비탄을 함께 첨가하여 77℃의 온도까지 가열용해시켜 유성성분(A)를 제조하고, 정제수에 프로필렌글리콜, 알란토인 및 방부제를 첨가하여 77℃의 온도까지 가열용해시켜서 수성성분(B)를 제조한 다음, 상기 유성성분(A)를 수성성분(B)에 투입하여 잘 교반시켜서 균일하게 혼합시킨 후, 45℃의 온도까지 냉각시키고 여기에 향, 색소 및 첨가제를 투입하여 30℃의 온도까지 냉각시킨 다음에 일반적인 O/W형 크림(비교크림 3)을 제조하였다.

[표 4]

성 분	원 료	조성비(중량부)
		비교예 3
수성성분 (B)	정제수	54.1
	프로필렌글리콜	6.0
	알란토인	0.1
	방부제	0.4
	향, 색소 및 기타 첨가제	0.7
유성성분 (A)	유동파라핀	20.0
	세틸알코올	2.0
	천유형모노스테아린산글리세린	3.0
	스테아린산	3.0
	팔미틴산 이소프로필렌	5.0
	바셀린	4.0
	모노스테아린산 폴리옥시에틸렌 소르비탄(20 E.O)	1.5
	모노스테아린산 소르비탄	0.5

[시험예 1]

농약에 대한 피부 부작용시험

흰쥐 16마리를 전신마취시킨 후 양 옆구리의 털을 깎고 소독한 다음, 흰쥐를 2마리씩 취하여 8개의 군으로 나누고, 각 군에 크림 1-3, 비교크림 1-3 및 시중에서 구입한 일반 영양크림을 $3 \times 5\text{cm}^2$ 로 도포하고, 참고예로서 사용되는 대조군인 나머지 한 군에는 크림을 전혀 도포시키지 않고서, 일정량의 농약(EPN유제)을 흰쥐와 10cm의 거리를 두고 분사하여 오염시키고, 각 군의 한마리는 4시간 후에, 나머지 한마리는 12시간 후에 물로 깨끗이 세척하여 농약을 제거한 다음 이와 같이 제거한지 30분 및 24시간 후에 판독하였다. 그 결과를 다음의 표 5에 나타내었다.

[표 5]

구 분	샘 플	크림 1	크림 2	크림 3	비 교 크림 1	비 교 크림 2	비 교 크림 3	대조군	일 영 크	반 양 크	비 고
농약 오염전의 피부상태		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
농약오염 4시간후에 세정한 피부상태		-	-	-	-	+	+	+	++		피부자극 시 험
농약오염 12시간후에 세정한 피부상태		-	-	?	+	+	++	++	+++		경피독성 시 험

* 판독기준 : - ; 부작용이 전혀없음

? ; 불확실한 반응

+: 약한 반응

++: 반응이 있어 붉어짐

+++; 강한 반응이 있음

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1,2,3에서 언급한 유용성 성분과 유용성 고분자 및 수용성 고분자가 함유된 크림 1,2 및 3을 도포시킨 경우가 상기 비교예 1,2,3에 의해 제조된 비교크림 1,2 및 3을 도포시킨 경우 보다 월등히 피부 부작용이 없었다. 또한 W/O형 크림인 비교크림 1,2가 O/W형 크림인 비교크림 3보다 피부 부작용이 다소 적었으며, 크림을 바르지 않은 대조군의 경우에도 부작용이 있는 것으로보아 농약이 피부에 장시간 오염되면 해롭다는 것을 입증해주는 것이다. 반면 일단 영양크림을 도포시킨 경우 크림을 도포시키지 않는 경우보다도 부작용이 상승되었는 바, 이것은 제제상에서 수화작용을 농약에 노출되었을 때 피부침투효과가 촉진된것으로 사료된다.

[시험예 2]

내수성시험

상기 크림 1~3과 비교크림 1~3 및 일반영양크림 0.1g씩을 각 실험대상의 팔 안쪽 대박근에 $3 \times 5\text{cm}^2$ 로 도포한 후, 수도물의 유량과 온도($20 \sim 25^\circ\text{C}$)를 일정하게 하여 20분동안 건조시키고 여기에 테이프(STARCH 600)를 붙였다.

그 다음 이 테이프를 떼어내어 테트라하이드록시퓨란(THF)에 용해시키고, 이것을 HPLC로 정량분석하

여 피부에 잔존하고 있었던 유기물의 양을 수도물로 씻어내기전의 유기물 양과 비교하여 내수성의 정도를 판독하였다.

그 결과를 다음 표 6에 나타내었다.

[표 6a]

구 분	샘 플	크림 1						일 반 크림
		크림 1	크림 2	크림 3	비 교 크림 1	비 교 크림 2	비 교 크림 3	
1항	크림을 피부에 도포한 후 물로 씻어내기전의 유기화합물량(mg)	26	22.4	25	21	24	20	18
2항	20분동안 물로 씻어낸 후의 잔존 유기화합물량(mg)	23	19.2	20.4	12.4	9.2	4.8	2.5

[표 6b]

내수력(비) : $\frac{2\text{항}}{1\text{항}} \times 100(\%)$	88.5	87.3	80	59	38	24.8	13.9
---	------	------	----	----	----	------	------

상기 표 6에 나타낸 바와 같이 피부에 크림 1~3을 도포한 경우의 내수력은 80% 이상으로서 비교크림 1~3 및 일반영양크림 보다 월등히 우수하였으며, W/O형의 비교크림 1 및 2의 내수력이 O/W형의 비교크림 3보다 큰 것으로 나타났다. 한편, 수용성 고분자가 함유된 비교크림 3이 일반영양 크림보다는 내수성이 강한 것으로 나타났다. 상기와 같이 비교된 내수성이 정도에서, 내수성이 강하다는 것은 물리적으로 폐쇄성 유성막이 견고하여 수용성 살포용농약이 피부침투가 어렵다는 간접적인 척도가 되므로 매우 중요한 의미를 갖는다.

[시험예 3]

농약침투 방지효과 측정

크림 1~4, 비교크림 1~3 및 일반영양크림을 1g씩 취하여 거름종이(Whatman, 9.0cm)의 표면에 코팅하듯이 골고루 도포시킨 다음, 살포용 농약 수용액에 1분간 담갔다가 꺼내어 각각의 거름종이의 무게를 측정하였다. 이때 도포시키기 전의 거름종이 무게, 상기 크림을 도포시킨 후의 거름종이 무게를 측정하고, 이를 상기 농약수용액에 1분간 담근 후의 거름종이 무게와 비교하여 거름종이 안으로 침투된 농약의 양을 측정할 수 있었다.

그 결과를 다음의 표 7에 나타내었다. 다음의 표 7에서와 같이 크림 1~4를 도포한 경우의 농약 침투방지 효과가 비교크림 1~3과 일반영양크림을 도포한 경우 및 아무것도 도포시키지 않은 참고예의 경우보다 월등한 것을 알 수 있었다.

[표 7]

구 분	크림 1	크림 2	크림 3	크림 4	비 교 크림 1	비 교 크림 2	비 교 크림 3	일반영양 크림	참고예
거름종이무게	0.5	0.51	0.5	0.5	0.51	0.51	0.5	0.5	0.5
도포 후 거름종이 무게	1.5	1.51	1.5	1.5	1.51	1.51	1.5	1.5	-
1분간 농약 수용 액에 담근후 거름 종이 무게	1.82	1.90	1.80	1.73	2.24	2.19	2.31	2.46	1.37
농약 침투량	0.32	0.39	0.3	0.23	0.73	0.68	0.81	0.96	0.87

(57) 청구의 범위

청구항 1

피부보호크림 조성물에 있어서, 10~90중량부의 유용성 성분과 0.5~10중량부의 유용성 고분자 및 0.1~10중량부의 수용성 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 농약오염 방지용 피부보호크림 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 유용성 성분은 유동파라핀, 바셀린, 세레신 및 파라핀 등의 탄화수소류, 메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산 및 사이크로메치콘/디메치콘 코폴리머등의 실리콘유도체, 밀랍, 라놀린 유도체 및 탄소원자수가 12~18개인 고급지방산 중에서 선택된 1종 또는 2종이상의 혼합물임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 유용성 고분자는 탄소원자수가 18~20개인 알킬레이트 폴리비닐피롤리돈, 사이클로메치콘/디메치콘을, 폴리에틸렌옥사 및 폴리부텐 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물임을 특

정으로하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 수용성 고분자는 비닐아세테이트/크로토닉산 코폴리머, 비닐피롤리돈/비닐아세테이트 코폴리머, 아크릴릭/아크릴레이트 코폴리머, 폴리비닐피롤리돈과 그의 유도체, 폴리비닐알코올 및 카르복시메틸셀룰로오즈 나트륨중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물임을 특징으로 하는 조성물.